

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

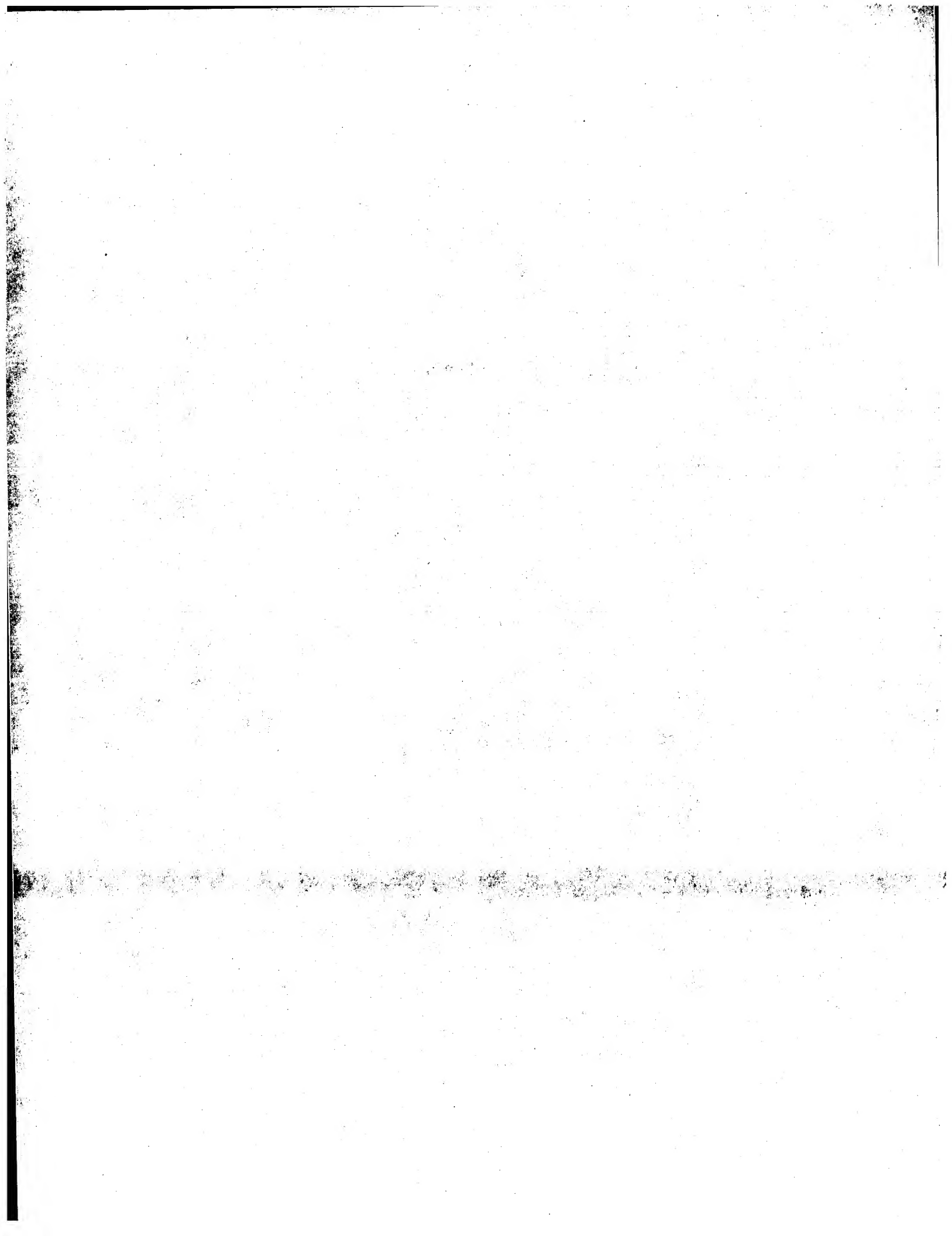
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT/JP 00/08095

17.11.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 19 JAN 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP00/8095

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月17日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第326634号

出 願 人

Applicant (s):

東洋合成工業株式会社

EKU

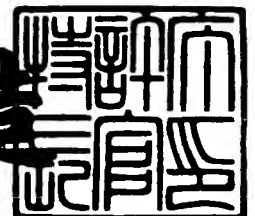
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3105453

【書類名】 特許願

【整理番号】 T0199007

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 19/00
C23C 18/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地 東洋合成工業株式会
社内

【氏名】 新梅 数馬

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村萩原 3 8 0 5 番地 東洋合成工業株
式会社 感光材研究所内

【氏名】 内田 隆

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地 東洋合成工業株式会
社内

【氏名】 木村 正輝

【特許出願人】

【識別番号】 000222691

【氏名又は名称】 東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塗布法により酸化スズを主体とする透明導電性膜を形成するための塗布溶液であって、アルカリ性水溶液中にスズ酸を主成分として溶解させたものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記スズ酸が、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズおよびスズ酸塩から選択されるスズ化合物をアルカリにより加水分解して得られる水酸化物（スズ酸）を溶解したものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 3】 請求項 2 において、前記スズ化合物が、スズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れかにおいて、pH が 8 以上であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 の何れかにおいて、アンモニア水によりアルカリ性としてスズ酸を溶解させたものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 の何れかにおいて、ドーパントとして、アンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一つの水酸化物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 の何れかにおいて、ドーパントとして、フッ素を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 の何れかにおいて、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 9】 請求項 8 において、前記極性基を有する水溶性ポリマーの含有量が 0.01 ～ 5 重量%であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

【請求項 10】 スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズおよびスズ

酸塩から選択されるスズ化合物をアルカリにより加水分解してスズの水酸化物（スズ酸）を形成すると共にこれをアルカリ性として溶解させることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 において、前記スズ化合物が、スズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 1 0 又は 1 1 において、pH を 8 以上としてスズ酸を溶解させることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 0 ～ 1 2 の何れかにおいて、アンモニア水によりアルカリ性としたことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 4】 請求項 1 0 ～ 1 3 の何れかにおいて、前記スズ化合物に、ドーパントとしてアンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一種の金属のハロゲン化物を添加することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 0 ～ 1 3 の何れかにおいて、ドーパントとしてアンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一種の金属のハロゲン化物を加水分解して水酸化物を作成し、これをスズ酸と混合してアルカリ性として溶解することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 6】 請求項 1 4 又は 1 5 において、アンチモンのハロゲン化物が、三塩化アンチモン又は五塩化アンチモンであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 7】 請求項 1 0 ～ 1 6 の何れかにおいて、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を添加することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【請求項 1 8】 請求項 1 0 ～ 1 7 の何れかにおいて、前記塗布溶液に、極性基を有する水溶性ポリマーを添加することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス、セラミックス等の基板あるいは対象物上に酸化スズを主体とする透明導電性酸化スズ膜を形成するための透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及びその製造方法に関する。なお、本発明は、太陽電池、液晶表示素子（LCD）、プラズマ発光表示素子（PDP）、エレクトロルミネッセンス素子の電極、又は冷凍ショーケースの部材、航空機用防曇電熱板ガラス等の製造に有用であり、特に、具体的には、LCD、PDPなどの透明電極、低速電子線用の蛍光体の帯電防止、蛍光表示管のラピッドスタート化（管内面塗布）、撮像管の表面電極、低速電子線用の蛍光体の帯電防止、蛍光表示管の表面電極、PDP用蛍光体表面帯電の均一化、合成繊維の帯電防止等、その他、硬膜材、高屈折、高反射の性質を利用した種々の用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来より、液晶表示素子、プラズマ発光表示素子、エレクトロルミネッセンス表示素子などの表示素子類の電極や、自動車、航空機、建築物などの窓ガラスの防曇または氷結防止のための発熱抵抗体として、可視光に対して高透過性を有する電極材料が使用されている。このような透明導電性材料として、アンチモンを含有する酸化スズ（ATO）やスズを含有する酸化インジウム（ITO）などが知られており、この中でも比抵抗の低さ等の理由からITOが幅広く使用されている。しかしながら、安定性、及び高電圧に対しては酸化スズの方が優れているので、ITOに匹敵する透明導電性酸化スズ膜を形成しようという研究が行われている。

【0003】

一方、このような金属酸化物からなる透明導電性酸化スズ膜の形成方法としては、（１）真空蒸着法、（２）スパッタリング、（３）CVD法、（４）塗布法が知られている。ここで、（１）、（２）、（３）の各方法では、大面積を有する基板上に酸化スズ膜を作成することが困難である。このような大面積の基板上に均一な薄膜を作製する方法としては、ゾル・ゲル法又は塗布法が適している。

かかる方法は、スパッタリング法などが必要とする複雑かつ高価な装置と比較して簡単な装置で薄膜を作製できるなどの利点を有している。ゾル・ゲル法、塗布法の中では、金属アルコキシドの加水分解および重縮合反応を利用した方法がある。このプロセスは、組成の制御が比較的容易であり、均質性の優れた薄膜を形成するための研究が広く行われている。

【0004】

しかしながら、原料の金属アルコキシドが一般に高価であり、又、塗布液中に有機物が多量に含まれているため、作成した薄膜内に炭素が残留し、ピンホールやマイクロクラックが生じるなどの問題がある。また、他の有機金属を出発原料とした塗布法による酸化スズ薄膜の作成が報告されているが、残留炭素の問題があり、また、形成される膜に白濁が生じたり、ピンホールやマイクロクラックが生じるなどの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

大面積基板にも均一な薄膜を形成できる方法としては塗布法が適しているが、上述したように、従来法においては薄膜内の残留炭素のため、ピンホールやマイクロクラックが生じる等の問題があった。これらの問題を解決するためには、大きな有機グループなどのない含スズ透明溶液を得る必要がある。

【0006】

本発明は、このような事情に鑑み、低抵抗、かつ高透過率で、ピンホールやマイクロクラックのない透明導電性酸化スズ膜を形成することができる透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、塗布法により酸化スズを主体とする透明導電性膜を形成するための塗布溶液であって、アルカリ性水溶液中にスズ酸を主成分として溶解させたものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【0008】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、前記スズ酸が、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズおよびスズ酸塩から選択されるスズ化合物をアルカリにより加水分解して得られる水酸化物（スズ酸）を溶解したものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 3 の態様は、第 2 の態様において、前記スズ化合物が、スズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 0 】

本発明の第 4 の態様は、第 1 ～ 3 の何れかの態様において、pH が 8 以上であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 1 】

本発明の第 5 の態様は、第 1 ～ 4 の何れかの態様において、アンモニア水によりアルカリ性としてスズ酸を溶解させたものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 6 の態様は、第 1 ～ 5 の何れかの態様において、ドーパントとして、アンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一つの水酸化物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 7 の態様は、第 1 ～ 6 の何れかの態様において、ドーパントとして、フッ素を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 8 の態様は、第 1 ～ 7 の何れかの態様において、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 5 】

本発明の第 9 の態様は、第 8 の態様において、前記極性基を有する水溶性ポリマーの含有量が 0.01 ～ 5 重量%であることを特徴とする透明導電性酸化スズ

膜形成用塗布溶液にある。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 1 0 の態様は、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズおよびスズ酸塩から選択されるスズ化合物をアルカリにより加水分解してスズの水酸化物（スズ酸）を形成すると共にこれをアルカリ性として溶解させることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 1 1 の態様は、第 1 0 の態様において、前記スズ化合物が、スズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 1 2 の態様は、第 1 0 又は 1 1 の態様において、pH を 8 以上としてスズ酸を溶解させることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 1 3 の態様は、第 1 0 ～ 1 2 の何れかの態様において、アンモニア水によりアルカリ性としたことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【 0 0 2 0 】

本発明の第 1 4 の態様は、第 1 0 ～ 1 3 の何れかの態様において、前記スズ化合物に、ドーパントとしてアンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一種の金属のハロゲン化物を添加することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 1 5 の態様は、第 1 0 ～ 1 3 の何れかの態様において、ドーパントとしてアンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一種の金属のハロゲン化物を加水分解して水酸化物を作成し、これをスズ酸と混合してアルカリ性として溶解することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【0022】

本発明の第16の態様は、第14又は15の態様において、アンチモンのハロゲン化物が、三塩化アンチモン又は五塩化アンチモンであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【0023】

本発明の第17の態様は、第10～16の何れかの態様において、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を添加することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【0024】

本発明の第18の態様は、第10～17の何れかの態様において、前記塗布溶液に、極性基を有する水溶性ポリマーを添加することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液の製造方法にある。

【0025】

かかる本発明は、塗布法にとって不可欠な透明塗布溶液を形成しようと鋭意研究を重ねた結果、スズの塩化物をアルカリで加水分解して得られる、スズの水酸化物（スズ酸）からなる沈殿物をアルカリ性として溶解したスズ酸の透明な水溶液は、塗布法で用いる塗布溶液として好適であるという新たな知見に基づいて達成されたものである。

【0026】

本発明で提供される透明導電性酸化スズ膜は非常に安価で、透明性、膜質も良好で高品質であり、且つ通常の塗布法で簡便に製造できるので低製造コスト化を図ることができ、広範囲に適用され、使用されることができるものである。

【0027】

本発明で注目すべき点は、塗布可能なスズ酸の透明水溶液が初めて得られた点である。このメカニズムは明らかではないが、下記化合物が知られおり、この陰イオンの生成によりスズの水酸化物が溶解すると思われる。

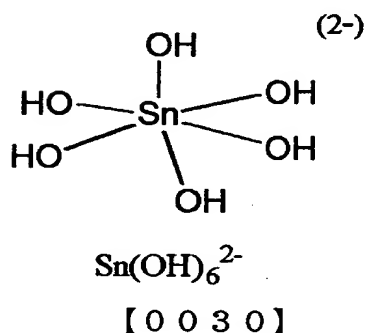
【0028】

なお、R. L. Williamsらは、 β -スズ酸を過剰のアルカリ存在下で加水分解すると、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ で示されるアニオンが生成することを示し、

スズの水酸化物がアルカリ水溶液に溶解することを示唆している (R. L. Williams and R. J. Paces, J. Chem. Soc. (1957) 4143; R. W. G. Wychoff, Am. J. Sci., Vol 115 (1928) 297) が、この反応を用いてスズ酸を含む水溶液を作成して塗布液として利用したという報告はない。

【0029】

【化1】



本発明に係る透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、スズ酸から構成されており、生成する透明電導膜はその極性基により基板との密着性が良好となり、高密度の膜となる。また、スズ酸以外に有機物が含まれておらず、しかも、透明溶液として基板等に塗布できるため、ピンホール、マイクロクラック、ボイドなどが存在しない透明導電性酸化スズ膜を形成することができる。

【0031】

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、導電性を向上させる必要がない場合にはドーパントを含有させる必要はないが、アンチモン、ビスマスおよびタングステンの少なくとも一種の金属の水酸化物を用いてもよい。好適には、アンチモンにビスマス又はタングステンを組み合わせるのがよい。かかる透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を用いると、良好な導電性を有する透明導電酸化スズ膜を形成することができる。

【0032】

また、ドーパントとしては陰イオンとなるドーパント、例えば、フッ素を用いてもよい。フッ素は、水溶性の含フッ素有機化合物を塗布溶液に添加すればよく、単独で用いることもできるが、金属系ドーパントと組み合わせる用いるのが好

ましい。

【0033】

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、水溶液をアルカリ性とすることによりスズの水酸化物乃至これが変化したスズ酸を溶解させたものであれば、その製造方法は限定されない。例えば、加水分解して水酸化物を生じるもの、例えば、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズおよびスズ酸塩から選択されるスズ化合物をアルカリにより加水分解してスズの水酸化物（スズ酸）を形成し、これを必要に応じて別した後、さらにアルカリ性とすることにより溶解させるようにすればよい。

【0034】

ここで、スズ化合物としては、好適には、スズの塩化物、特に、スズ(IV)塩化物を用いるのが好ましく、スズの塩化物をアンモニア等のアルカリにより加水分解する。アンモニア等によりpH7程度とすることにより、スズの水酸化物を容易に沈殿させることができる。本発明では、これを必要に応じて別し、これにアルカリ、好ましくは、アンモニアを添加してpHを8以上、好ましくは10以上とすることにより、スズ酸を溶解させた塗布溶液を得る。このようなスズの水酸化物の溶解は常温で行うことができるが、必要に応じて加温等してもよい。また、加水分解によるスズの水酸化物の生成と溶解とを一連の工程で行うこともできる。なお、使用するアルカリは特に限定されないが、透明導電性膜を形成する用途では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いると導電性に悪影響が出るので、アンモニア、例えば、25%程度のアンモニア水を用いるのが好ましい。

【0035】

本発明の酸化スズ形成用塗布溶液に導電性付与のためのドーパントを添加する場合には、スズ化合物に、アンチモン、ビスマスおよびタングステン等のハロゲン化物の加水分解により水酸化物を生成する化合物を添加する。これらはスズ化合物と共に加水分解されて水酸化物となる。または、スズの水酸化物とは別に、ドーパントとなる金属の水酸化物を別途作成し、これをスズの水酸化物と共にアルカリで溶解してもよい。

【0036】

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を製造するために用いられるスズ化合物としては、主として、塩化第二スズが好適に使用されるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0037】

また、ドーパントとして好適に使用されるアンチモン化合物としては、主として、三塩化アンチモン又は五塩化アンチモンが好ましいが、その他、硫酸アンチモン等も使用できる。さらに、好適には、アンチモンに加えて第2のドーパントとして使用する金属化合物としては、ビスマス化合物が好ましい。ビスマス化合物としては、塩化ビスマスが好ましく使用される。

【0038】

ここで、ドーパントの添加量は、所望の導電性によっても異なるが、スズ化合物(A)とアンチモン化合物(B)との使用割合として例示すると、一般には、Sn原子とSb原子比として、 $A:B=90\sim98:2\sim10$ の範囲であるが、好ましくは、 $A:B=93\sim97:3\sim7$ の範囲である。アンチモンの使用量が上記範囲未満であると、導電性が十分ではなく、また、その範囲を越えると、透明導電性酸化スズ膜を作成する際に使用する溶液に沈殿が生じたり、得られる透明導電性酸化スズ膜の可視光線透過率が低下する等の問題が発生する虞がある。

【0039】

また、ドーパントとしてフッ素を用いることもでき、この場合、水溶性の含フッ素有機化合物を塗布溶液に添加すればよい。これは最終工程で添加してもよいし、途中で添加してもよい。かかるフッ素の添加量は特に制限されないが、スズに対して、 $1\sim7\text{mol}\%$ の範囲とするのが好ましい。

【0040】

このように製造される本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、そのままでも塗布溶液として使用できる。

【0041】

さらに、これを用いて塗布法により得られる透明導電性酸化スズ膜の密度を大きくして、導電性等を向上させるためには、極性基を有する水溶性ポリマーを添

加するのが好ましい。このような極性基を有する水溶性ポリマーを添加することにより、生成する透明導電性酸化スズ膜の基板等への密着性が向上し、ピンホールやマイクロクラック等もさらに低減できる。

【0042】

このような極性基を有する水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアセトアミド（PNVA）、ポリビニルホルムアミド（PNVF）、ポリジメチルアクリルアミド（PDMAA）、ポリアクリルアミド（PAAM）、ポリアクリルモルホリン（PAM）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を挙げることができる。

【0043】

また、このような極性基を有する水溶性ポリマーの添加量は、ポリマーの種類によっても異なるが、一般的には、0.1重量%～5重量%程度である。

【0044】

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、一般的な塗布法に用いることができ、対象部に所定の厚さで塗膜を形成した後、乾燥・焼成することにより、透明導電性酸化スズ膜を容易に製造することができる。

【0045】

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を塗布する対象物は特に限定されないが、各種素子の製造に用いる基板としては、透明且つ耐熱性のある材料であり、好ましくは、板ガラス表面をシリカコートしたものや石英ガラス板等である。

【0046】

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を用いて形成された酸化スズを主体とする透明導電性酸化スズ膜は、透明度が良好で、対象物との密着性も良好で、ピンホールやマイクロクラックのない良質なものである。

【0047】

【発明の実施の形態】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明

はこれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

【0048】

(実施例1)

200mlの三口フラスコに、7.0gの塩化第二スズ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、0.32gの塩化アンチモン(SbCl_3)を秤量し、35gの水に溶解した。これに塩酸を加えて、pHを0.5とした。十分に攪拌して、塩化アンチモンを完全に溶解させた。次に、アンモニア水を添加してpHを8とし、沈殿物を得た。この沈殿物をろ過、洗浄後、採取した。

【0049】

この沈殿物に9倍量の蒸留水を加えて得られる混合物に25%アンモニア水を加えてpHを10.8とし、24時間、常温で、放置することにより、淡黄褐色の透明な溶液が得られた。

【0050】

これにさらに、0.41gのPVAを添加して、十分に攪拌すると、粘性のある溶液が得られた。この溶液を本実施例の塗布溶液とした。

【0051】

(実施例2)

実施例1において、塩化アンチモンの代わりに3塩化ビスマス(0.44g)を用いた以外は、実施例1と同様にして塗布溶液を製造した。

【0052】

(実施例3)

実施例1において、PVAを添加しない以外は実施例1と同様にして塗布溶液を製造した。

【0053】

(実施例4)

実施例3塗布溶液を常温で50日間保存することにより、粘度が上昇した粘性のある溶液を得た。これを本実施例の塗布溶液とした。

【0054】

(実施例5)

200 ml の三口フラスコに、7.0 g の塩化第二スズを秤量し、35 g の水に溶解した。この溶液に攪拌しながら25%アンモニア水をpHが8となるまで加え、生成した沈殿物を濾過、洗浄後採取した。この沈殿物に9倍量の蒸留水を加えて得られる混合物に25%アンモニア水を加えてpHを10.8として、常温で24時間放置した。

【0055】

得られた淡黄褐色の透明溶液1.0 gにトリフロロエタノール0.085 gを加え十分に攪拌した。さらに0.03 gのPVAを加え、攪拌して得られた溶液を本実施例の塗布溶液とした。

【0056】

(比較例1)

200 ml の三口フラスコに、7.0 g の塩化第二スズ ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、0.32 g の塩化アンチモン (SbCl_3) を秤量し、32 g の蒸留水を加えた。これに攪拌しながら塩酸を加えて、pHを0.5として塩化アンチモンを完全に溶解させた。生成した沈殿物をろ別し、37 g の蒸留水を加え、超音波分散して、塗布液とした。

【0057】

(比較例2)

乾燥窒素雰囲気下で、16.8 g のエタノール中に0.2 g のトリエタノールアミン (TEA) を加え攪拌後、2.29 g のスズブトキシド [$\text{Sn}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$]、0.10 g のアンチモンブトキシド [$\text{Sb}(\text{O}i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$]、および0.3 g のTEAを加えた。次いで、蒸留水0.6 ml を徐々に滴下し、十分に攪拌後、塗布液とした。

【0058】

(試験例1)

実施例1～5及び比較例1及び2の塗布液を、 SiO_2 を被覆した並ガラス基板に、5 cm/分で引き上げ速度でディップコートした。

【0059】

100℃の温度で30分間乾燥した後、600℃で1時間焼成したところ、透

明酸化スズ膜が得られた。この膜厚は 2 0 0 n m であった。

【 0 0 6 0 】

この透明酸化スズ膜の比抵抗及び透過率を測定した。また、ピンホール、マイクロクラックなど有無を顕微鏡で観察し、膜質の状態を評価した。◎はピンホール、マイクロクラックが全くない、○はピンホール、マイクロクラックがほとんどない、△はピンホールやマイクロクラックが頻繁に観察された、を示す。これらの結果は表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%)	膜質
実施例 1	3.73×10^{-3}	9 3	◎
実施例 2	6.56×10^{-3}	9 2	◎
実施例 3	5.17×10^{-2}	9 0	○
実施例 4	1.15×10^{-2}	9 3	◎
実施例 5	1.53×10^{-2}	9 0	◎
比較例 1	3.55×10^{-2}	8 9	△
比較例 2	5.15×10^{-2}	8 7	△

【 0 0 6 2 】

以上の結果より、本発明によると、低抵抗、かつ高透過率で、ピンホールやマイクロクラックのない透明導電性酸化スズ膜を形成することができることが明らかとなった。なお、塗布溶液の塗布方法、乾燥温度、焼成温度等は上述した例には限定されない。但し、一般的には、乾燥温度は 9 0 ℃ ～ 1 0 0 ℃ の範囲が好ましく、焼成温度は 4 0 0 ℃ ～ 7 0 0 ℃ が好ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低抵抗、かつ高透過率で、ピンホールやマイクロクラックのない透明酸化スズ膜を形成することができる酸化スズ膜形成用塗布溶液及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 塗布法により酸化スズを主体とする透明膜を形成するための酸化スズ膜形成用塗布溶液であって、アルカリ性の水溶液中にスズ酸を主成分として溶解させたものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第326634号
受付番号	59901123561
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年11月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年11月17日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 2 6 9 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 5 日
[変更理由]	新規登録
住 所	千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地
氏 名	東洋合成工業株式会社